

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11209516
PUBLICATION DATE : 03-08-99

APPLICATION DATE : 30-01-98
APPLICATION NUMBER : 10019063

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : NAKAYAMA KIMIO;

INT.CL. : C08L 9/00 C08K 5/54 C08K 7/02 C08L 9/02 C08L 11/00 C08L 19/00 C08L 23/00
C08L 71/03 C08L 77/00

TITLE : POLYAMIDE FIBER-REINFORCED RUBBER COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide-reinforced rubber composition excellent in dispersibility of a resin composition dispersed with extremely fine polyamide fibers in a rubber component and not forming gels of the rubber component on blending.

SOLUTION: This polyamide-reinforced rubber composition consists of (A) 100 pts.wt. rubber component selected from a butadiene rubber, a chloroprene rubber, an acrylonitrile-butadiene rubber and an epichlorohydrin rubber, and (B) 2-100 pt.wt. fiber-reinforced thermoplastic composition, and the component (B) consists of the following (a)-(b) components; (a) a polyolefin 90-40 pt.wt. (b) a thermoplastic polyamide fiber 10-60 pt.wt. and (c) a silane coupling agent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209516

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54
	7/02	7/02
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02
11/00		11/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-19063	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月30日	(72) 発明者	山本 新治 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所
		(72) 発明者	浅野 之彦 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所
		(72) 発明者	尾田 博一 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド繊維強化ゴム組成物とその製造法

(57) 【要約】

【課題】極微細なポリアミド繊維が分散した樹脂組成物が、ゴム成分中に分散性が優れると共に、配合時にゴム成分がゲル化しないポリアミド繊維強化ゴム組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】(A) ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、及びエピクロルヒドリンゴムから選択されるゴム成分100重量部、及び(B) 繊維強熱可塑性組成物2~100重量%からなる繊維強化ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、及びエピクロルヒドリンゴムから選択されるゴム成分100重量部及び(B) 繊維強化熱可塑性組成物2〜100重量部からなり、(B) 繊維強化熱可塑性組成物が以下の(a)〜(c)成分からなる；

- (a) ポリオレフィン 90〜40重量部、
- (b) 熱可塑性ポリアミド繊維 10〜60重量部及び
- (c) シランカップリング剤ことを特徴とするポリアミド繊維強化ゴム組成物。

【請求項2】(B) 繊維強化熱可塑性組成物中にポリアミド繊維が平均繊維径1 μ m以下に繊維状に分散していることを特徴とする請求項1記載のポリアミド繊維強化ゴム組成物。

【請求項3】(A) ポリブタジエン、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、及びエピクロルヒドリンゴムから選択されるゴム成分及び(B) 繊維強化熱可塑性組成物からなる繊維強化ゴム組成物を170℃以下で混練して加硫配合剤を添加して加硫する請求項1記載のポリアミド繊維強化ゴム組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グリーン強度とダイスウェルに優れると共に加硫物の引張特性に優れた繊維強化ゴム組成物に関するもので、タイヤにおけるビードフィラーやチューファァーなどのタイヤの内・外部材やベルト、ホース、チューブ、ゴムロール、ゴムクローラ、ダイヤフラム、リング、パッキン、ウエザーストリップ材、ブーツ材などの工業製品などに好ましく用いられる。

【0002】

【従来の技術】天然ゴムやポリイソプレン、ポリブタジエン、エチレン-プロピレンゴムなどの加硫可能なゴム状ポリマーに短繊維を分散させモジュラスや強度などを改善した組成物、即ち繊維強化ゴム組成物は、ナイロン、ポリエステル、ビニロンなどの短繊維を配合し、必要に応じて加硫するという方法で製造されてきた。

【0003】かかる方法により得られる繊維強化ゴム組成物は、自動車のタイヤ部材などとして用いるには、繊維が太く強度や伸びが不足していたので、これらの点を改善した繊維強化ゴム組成物が求められてきた。このような要求に応える繊維強化ゴム組成物として、例えばナイロンなどの短繊維がサブミクロンの平均径を有する微細な繊維である繊維強化ゴム組成物が提案されてきた。例えば加硫可能なゴムとナイロン及び結合剤をナイロンの融点以上の温度で熔融混練し、得られた混練物をナイロンの融点以上の温度で紐状に押出し、得られた紐状物を延伸又は圧延するという方法により得られる繊維強化

ゴム組成物及びこれに加える加硫可能なゴム及び加硫剤を配合し加硫するという方法で得られる。このような方法における結合剤としてレゾール型アルキルフェノールフォルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を用いた製法は特開昭58-79037号公報に、結合剤としてノボラック型アルキルフェノールフォルムアルデヒド系樹脂を用いた製法は特開昭59-43041号公報に、結合剤としてシランカップリング剤を用いた製法は特開昭63-81137号公報、特開昭63-179945号公報及び特開平7-278360号公報に記載されている。更に特開平7-238189号公報、特開平9-59431号公報にはオレフィンとエラストマーをマトリックスとしてポリアミド繊維が微細に分散した繊維強化ゴム組成物とすることによる繊維配向方向の引張応力の異方性が緩和され耐疲労性に優れ且つ作業性の良いペレットで供給できることが提案されている。

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法では希釈するゴムの種類が限定され熱加工中にゲル化しやすく、特にブタジエンゴム(BR)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、エピクロルヒドリンゴム(CO)の場合は組成物を製造する工程でゲル化、劣化しやすい傾向があり、加硫ゴムでも機械的特性が出ないこともあった。また、工程が複雑で再現性が低いことも問題であった。本発明は、これらの問題を解決し、生産性に優れ且つ低コストで製造でき、且つモジュラスや強度が改善された繊維強化ゴム組成物とその製造法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】即ち、本発明によれば、(A) ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、及びエピクロルヒドリンゴムから選択されるゴム成分100重量部及び(B) 繊維強化熱可塑性組成物成分2〜100重量部からなる繊維強化ゴム組成物が提供される。そして、(B) 繊維強化熱可塑性組成物成分が(a) ポリオレフィン90〜40重量部、(b) 熱可塑性ポリアミド繊維10〜60重量部及び、(c) シランカップリング剤からなり、(B) 繊維強化熱可塑性組成物中にポリアミドが繊維状に分散していることを特徴とする。又、(A) ゴム成分がポリブタジエン、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、及びエピクロルヒドリンゴムから選択されるゴム成分と

(B) 繊維強化熱可塑性組成物成分からなる繊維強化ゴム組成物を170℃以下で混練して加硫配合剤を添加して加硫することを特徴とする繊維強化ゴム組成物の製造法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の繊維強化ゴム組成物及びその製造法における構成成分を具体的に説明する。

【0006】(A)成分はブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、及びエピクロロヒドリンゴム(CO)から選択される。これらは単独で使用してもよく複数組合せて用いてもよい。ブタジエンゴム(以下BR)としては、シス-1,4構造が90~98%の高シス-1,4構造のものである。又高シス-1,4構造のブタジエンゴムに、結晶性シンジオタクチック-1,2ポリブタジエンが部分的にグラフト又はブロック結合したビニル-シスブタジエンゴム(以下VCR)でもよいし、トランス-1,4構造が3~30%で残りがシス-1,4構造のブタジエンゴムであるトランス-シスブタジエンゴム(以下TAC)でもよい。クロロプレンゴム(以下CR)としては、ムーニー粘度が20~120の範囲のものが好ましい。アクリロニトリル-ブタジエンゴム(以下NBR)としては、アクリロニトリル含有量が24%以下の低ニトリル、アクリロニトリル含有量が25~30%の中ニトリル、アクリロニトリル含有量が31~35%の中高ニトリル、アクリロニトリル含有量が36~41%の高ニトリル、及びアクリロニトリル含有量が41%以上の高ニトリルのものがあるがアクリロニトリル含有量が20~45%のものが好ましい。アクリロニトリル-ブタジエンゴムを水素化した水素化ニトリルも含まれる。エピクロロヒドリンゴム(以下CO)としては、エピクロロヒドリンゴム単独又はエチレンオキサイドとの共重合体、更にエピクロロヒドリンとアリルグリシジルエーテルとの共重合体、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテルなどとの3元共重合体でもよい。(A)成分にはBR、NBR、CR、及びCO以外にも天然ゴム(以下NR)、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムを含んでいてもよい。

【0007】(B)成分は(a)成分のポリオレフィン、(b)成分のポリアミド繊維及び(c)成分のシランカップリング剤からなる繊維強化熱可塑性組成物である。(a)成分はポリオレフィンであって、80~250℃の範囲の融点のものが好ましい。又、50℃以上、特に好ましくは50~200℃のビカット軟化点を有するものも用いられる。このような好適な例としては、炭素数2~8のオレフィンの単独重合体や共重合体及び、炭素数2~8のオレフィンとスチレンやクロロスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数2~8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2~8のオレフィンとアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、炭素数2~8のオレフィンとメタアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2~8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0008】(a)成分の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、線状低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン-ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン-ビニルシラン共重合体、及びエチレン-スチレン共重合体などがある。又、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0009】これらの(a)成分のポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)が挙げられ、中でもメルトフローレイト(MFR)が0.2~50g/10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらは1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せてもよい。

【0010】(b)成分は主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド(以下、ポリアミド)であり、融点135~350℃の範囲のものが用いられ、しかも(a)成分のポリオレフィンの融点より高いものであり、中でも融点160~265℃の範囲のものが好ましい。押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるポリアミドが好ましい。

【0011】ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、

酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0012】これらのポリアミドのうち特に好ましい具体例としては、ナイロン6 (PA6)、ナイロン66 (PA66)、ナイロン12 (PA12)、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0013】(c)成分はシランカップリング剤である。その具体例としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でもアルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び極性基やビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

【0014】(c)成分のシランカップリング剤は、成分(a)と成分(b)の合計100重量部に対し、0.1~5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~3.0重量部の範囲である。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いとモジュラスに優れた組成物が得られない。即ちカップリング剤の量が0.1重量部より少ないと、成分(a)及び成分(b)との間に強固な結合が形成されず、強度の低い組成物しか得られない。一方、カップリング剤の量が5.5重量部より多いと、成分

(b)は良好な微細繊維にならないので、やはりモジュラスに劣る組成物しか得られない。

【0015】(c)成分のシランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することにより(a)成分の分子鎖状にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することにより(a)成分とシランカップリング剤との反応を促進すると考えられる。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が(a)成分の融点或いは(b)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110~200℃程度のものが好ましく用いられる。

【0016】有機過酸化物の具体例としてはジ-α-クミルパーオキシド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-tert-ブチルパーオキシブタン、n-ブチル4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレレート、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカノエート、α-クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。中でも1分間の半減期温度が熔融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分半減期温度が80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0017】有機過酸化物を併用することにより(a)成分のポリオレフィンの分子鎖上にラジカルが形成され、このラジカルがシランカップリング剤と反応することにより、(a)成分とシランカップリング剤との間の反応を促進させると考えられる。このときの有機過酸化物の使用量は(a)成分100重量部に対して0.01~1.0重量部の範囲が好ましい。

【0018】(a)成分と(b)成分の割合は次の通りである。(a)成分が90~40重量部に対して(b)成分は10~60重量部である。好ましくは(a)成分が85~65重量部に対して(b)成分は15~35重量部である。(b)成分の割合が10重量部より少ないと弾性率あるいは強度などの向上効果が少なく、(b)成分の割合が60重量部を超えると成形品の分散性が悪く表面光沢が損なわれる。

【0019】(A)成分と(B)成分の割合は(A)成分100重量部に対して(B)成分は2~100重量部である。好ましくは(B)成分は2~50重量部である。(B)成分が2重量部より少ないと弾性率或いは強度などの向上効果が少なく、100重量部を超えると織

維の分散性が悪く伸びがでない。

【0020】(b)成分はその殆どが微細な繊維として上記(a)成分のポリオレフィン中に均一に分散している。具体的には、その70重量%、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。(b)成分の繊維は平均径が1 μ m以下であり、そしてアスペクトアスペクト比(繊維長/繊維径)は20以上であり1,000以下であることが好ましい。そして、(a)成分と(b)成分はいずれとも界面で(c)成分を介して結合している。

【0021】次に本発明の繊維強化ゴム組成物の製造法について説明する。以下の工程で製造される。即ち、

(1)(a)成分のポリオレフィンと(c)成分のシランカップリング剤とを熔融混練して化学変性する工程(以下第1工程)；

(2)化学変性した(a)成分と(b)成分のポリアミドを(b)成分の融点以上の温度で熔融混練する工程(以下第2工程)；

(3)化学変性した(a)成分に(b)成分のポリアミドを(b)成分の融点以上の温度で熔融混練・化学変性して押出す工程(以下第3工程)；

(4)熔融混練・化学変性した押出物を(a)成分の融点以上で、しかも(b)成分の融点以下でドラフトをかけたつ延伸又は圧延する工程(以下第4工程)；

(5)延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してベレタイズする工程(以下第5工程)；

(6)上記第5工程で得られた(B)繊維強化熱可塑性組成物のペレットを(A)成分であるBR、CR、NBR、及びCOから選択されるゴム成分と配合剤を170℃以下で混練して加硫する工程(以下第6工程)；により製造される。

【0022】以下に各工程を説明する。第1工程は(a)成分のポリオレフィンと(c)成分のシランカップリング剤を熔融混練して化学変性する工程であり、(a)成分の融点より10℃以上高い温度で熔融混練すると(c)成分のシランカップリング剤と反応して化学変性される。熔融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としては、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい。

【0023】第2工程は第1工程で得られた(a)成分及び(c)成分からなる熔融混練物に(b)成分の熱可塑性ポリアミドを(b)成分の融点より10℃高い温度で熔融混練し、(a)成分と(b)成分を化学結合させる工程である。第2工程での熔融混練は、第1工程と同じ方法や装置で混練される。熔融混練温度は少なくとも(b)成分の融点より10℃高い温度であり、好ましく

は20℃高い温度である。

【0024】第3工程は第2工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも(b)成分の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には(b)成分の融点より10℃以上高い温度の範囲で実施する。本工程で(b)成分の融点より低い温度で熔融・混練を行っても、混練物は(a)成分中に(b)成分の微細な粒子が分散した構造にはならない。従ってかかる混練物を紡糸、延伸しても、(c)成分は微細な繊維にはなり得ない。

【0025】第4工程は第3工程で押出された紐状又は糸状の押出物を延伸及び/又は圧延して、(b)成分を繊維形状に変換させて、繊維強化繊維熱可塑性組成物を得る工程である。紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイなどから押出し、次いでこれを延伸及び/又は圧延する工程において、紡糸又は押出によって、混練中の(c)成分の微粒子が繊維に変形する。この繊維は、それに引続く延伸又は圧延によって延伸処理され、より強固な繊維となる。従って紡糸及び押出しは(b)成分の融点以上の温度で実施する必要がある。延伸及び圧延は(b)成分の融点よりも10℃低い温度で実施する必要がある。冷却・延伸又は圧延処理は、(b)成分の融点より10℃以下の低い温度で行われることにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化熱可塑性組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。

【0026】第5工程は延伸又は圧延した繊維強化熱可塑性組成物を室温に冷却してベレタイズする工程である。ベレットすることによって樹脂やゴムなどを追加して均一に混練できるからである。樹脂組成物としてベレット状のものをを用いればゴム成分などと簡単に均一でき、微細な繊維が均一に分散された強化ゴム組成物が容易に得られる。

【0027】第6工程は第5工程で得られた繊維強化熱可塑性組成物のペレットを(A)BR、CR、NBR及びCOから選択されるゴム成分とシランカップリング剤及び配合剤を170℃以下で混練して加硫する工程である。(A)ゴム成分の混練温度は、(a)成分が完全に混合されるように(a)成分が融解する170℃以下の温度で行われる。170℃以上になると(A)成分が架橋、劣化してしまうからである。配合剤を入れて混練する温度は100～170℃で、シランカップリング剤を通常配合剤と一緒に入れても良い。配合順序は例えば(A)成分のゴムを配合・素練し(B)成分の繊維強化組成物を投入し、次いでカーボンブラック、プロセスオイル、老化防止剤、亜鉛華、その他の一次配合剤などを加えて混練する。装置は通常のゴムの配合で 사용되는装置、例えばロール、バンバリーミキサーなどが好ましい。その後二次配合剤を加えて混練する。押出機、射出成形機、オープンロールで成形して加硫する。このよう

にして本発明のポリアミド繊維強化ゴム組成物が得られる。

【0028】本発明におけるポリアミド繊維強化ゴム組成物は、(A)成分と(a)成分がマトリックスを形成しており、このマトリックス中に(b)成分の微細な繊維が均一に分散した構造であり、マトリックスと(b)成分の微細な繊維が(c)成分のシランカップリング剤を介して界面で結合している。そしてこの構造により繊維強化効果を発現する。

【0029】上記各第1, 2, 及び3工程は、工程毎に分離して説明したが、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を供給できる第1供給口、第2供給口及び第3供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯及び第3混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的で安定した安全な製造法になる。

【0030】加硫剤としては公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウム、酸化鉛などの金属酸化物などが用いられる。加硫助剤としてはアルデヒド・アンモニア類、アルデヒド・アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバメート類、キサンテートなどが用いられる。

【0031】本発明のポリアミド繊維強化ゴム組成物には、このほかカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変成メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂などの補助剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、亜鉛華、珪草土、再生ゴム、粉末ゴム、エボナイト粉など各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄系酸化防止剤、含磷系酸化防止剤などの安定剤及び各種顔料を含んでもよい。

【0032】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明についてより具体的に説明するが本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。実施例及び比較例において、繊維強化熱可塑性組成物、ポリアミド繊維強化ゴム組成物及びその加硫物の物性は以下のようにして測定した。

平均繊維径：繊維強化熱可塑性組成物ペレットを熱キシレンに溶解してポリオレフィンを溶解除去して残った繊維を走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好、微細な繊維で分散していない場合は分散性不良として、分散良好な微細繊維200本について、上記の電子顕微鏡画像から繊維径を測定しその平均を求めて平均繊維径とした。

引張強度・引張弾性率・伸び：繊維強化熱可塑性樹脂

組成物はJIS K6760に準じて温度23℃、引張速度200mm/min.で測定した。

ムーニー粘度：JIS K6300に準じて温度100℃でムーニー粘度ML1+4を測定した。

未加硫物強度：加硫物と同様にして未加硫物をJIS K6300に準じて試料サイズJIS3号ダンベルにて25℃、引張速度500mm/minで引張強度、50%応力、300%応力を測定した。

ダイスウェル比：未加硫物を東洋精機製のキャピログラフを用いて120℃で5分保持した後、押出速度100mm/minで押し出しレーザー光線で押出ストランドの直径を測定してノズル径の比で表した。

加硫物性：100%引張応力、引張強度、引裂強度をJIS K6301に準じて測定した。

【0033】サンプル1

(a)成分としてポリエチレン〔宇部興産(株)製、F522、C520、融点110℃、MFI=5g/10min〕100重量部、(c)成分としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部、酸化防止剤としてイルガノックス1010、0.5重量部及び過酸化物としてジ-α-クミールパーオキシaid0.5重量部を混合して170℃に加熱した二軸押出機(スクリュウ、45mmφ)に投入して押し出してペレット化してシラン変性ポリエチレンを得た。シラン変性ポリエチレン100重量部とナイロン6〔宇部興産(株)製、1030B、融点215~225℃〕100重量部、酸化防止剤としてイルガノックス1010、0.5重量部を235℃に加熱した3mmφのダイスを付けた上記の二軸押出機に投入して混練してダイスよりストランド状に押し出し空気で冷却してドラフト比7で引き取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸して、引取りつつペレタイザーでペレット化した。ペレットの形状は長さ3mm、直径1mmであった。得られたペレットを熱トルエン(110℃)で溶解してポリエチレンを抽出した。不溶分はトルエン中に均一に分散して懸濁液になっていた。得られた不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると平均繊維径0.3μmの微細な繊維であった。又、ペレットを150℃に加熱したブラベンダープラストグラフで5分間混練して繊維強化熱可塑性組成物を得た。2mmの厚さに120℃でプレスして得られたシートの機械物性(引張特性)を測定した。伸び500%、引張強度250kg/cm²、引張弾性率10,000kg/cm²であった。

【0034】

【実施例】実施例1

70℃、77rpmに設定したバンバリーミキサー(容量1.7リットル)にブタジエンゴム〔宇部興産(株)製、BR150、ML₁₊₄43、以下BR〕60重量部、天然ゴム40重量部〔SMR-L、以下NR〕及び参考例1で得られた熱可塑性樹脂組成物6重量部を投入

して素練し、更に(c)成分のシランカップリン剤としてアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシランO、5重量部を投入した。表1に示した一次配合剤のカーボンブラック、芳香族オイル、亜鉛華、老化防止剤、及びステアリン酸を投入して一次配合物のゴム組成物の温度は140℃であった。この配合物のムーニー粘度と未加硫物強度及びダイスウェルを測定した結果を表2に示した。一次配合物のゴム組成物を表1に示した二次配合剤の加硫促進剤及び硫黄を100℃に加熱したロールで混練して、150℃にセットした金型で35分加硫した。この加硫したゴム組成物の配合量を表2に、物性として引張強度及び引裂強度を測定した結果を表2に示した。

【0035】実施例2～5

参考例で得られた繊維強化熱可塑性組成物の量を表2のように変量した以外は実施例1と同様にして配合して加硫した。結果を表2に示した。

【0036】比較例1

参考例で得られた繊維強化熱可塑性組成物入れない以外は実施例1(表2の配合)と同様に配合して加硫した。結果を表2に示した。

【0037】比較例2

参考例で得られた繊維強化熱可塑性組成物120重量部(表2の配合)入れた以外は実施例1と同様に配合して加硫した。結果を表2に示した。

【0038】

【表1】

配合	配 合 物	配合量(重量部)
一 次 配 合	BR(or VCR)	60
	N R	40
	カーボンブラック(HAF)	40
	芳香族オイル	4
	亜 鉛 華	3
	老化防止剤(810NA)	2
	ステアリン酸	2
二配 次合	加硫促進剤(MSA)	1
	硫 黄	1.5

810NA; N-フェニル-N'-イソプロピル
-p-フェニレンジアミン

MSA; N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリル
スルフェンアミド

【0039】

【表2】

成 分 (重量部)	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
(A) ゴム成分	BR 60	60	60	60	60	60	60
	NR 40	40	40	40	40	40	40
(B) 樹脂組成物	6	8	10	20	50	0	120
配 ML ₁₊₄	54	56	58	60	78	53	103
合 強度 kg/cm ²	11	13	16	22	35	8	31
物 300 応力 kg/cm ²	8	10	11	17	30	4	—
性 ダイスウェル	1.82	1.60	1.53	1.31	1.10	2.01	1.01
加 100 %応力 kg/cm ²	25	29	32	40	68	19	97
硫 引張強度 kg/cm ²	225	226	230	242	200	220	152
物 伸び %	600	570	540	490	310	620	40
性 引裂強度 kg/cm	63	64	66	65	69	60	59

【0040】実施例6～10

ブタジエンゴムの代わりにビニルシスブタジエンゴム

(VCR)〔宇部興産(株)製、VCR412、ML₁₊₄ 45、n-ヘキサン不溶分12%〕の量を表3のよ

うに变量した以外は実施例1と同様にして配合して加硫した。結果を表3に示した。

【0041】比較例3

サンプル1で得られた繊維強化熱可塑性組成物入れない以外は実施例6と同様に配合して加硫した。結果を表3に示した。

【0042】比較例4

サンプル1で得られた繊維強化熱可塑性組成物120重量部を入れた以外は実施例6と同様に配合して加硫した。結果を表3に示した。

【0043】

【表3】

成分(重量部)	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	3	4
(A) ゴム成分VCR	60	60	60	60	60	60	60
ゴム成分 NR	40	40	40	40	40	40	40
(B) 樹脂組成物	6	8	10	20	50	0	120
配 ML ₁₊₄	56	59	63	68	85	52	110
合 強度 kg/cm ²	11	13	14	16	22	9	40
物 300 応力 kg/cm ²	8	9	10	13	19	7	—
性 ダイスイエル	1.51	1.43	1.21	1.10	1.05	1.53	1.02
加 100 %応力 kg/cm ²	29	31	34	38	62	27	99
硫 引張強度 kg/cm ²	232	235	238	240	237	227	218
物 伸び %	560	550	520	490	390	600	170
性 引裂強度 kg/cm	66	67	65	71	72	65	55

【0044】実施例11~16

ゴムの配合組成を表4のようにした以外は実施例1と同様にしてBRとNRを配合して加硫した。結果を表4に示した。

【0045】比較例5

繊維強化熱可塑性組成物を配合せずにBRのみ配合して加硫した。結果を表4に示した。

【0046】

【表4】

成 分 (重量部)	実施例						比較例
	11	12	13	14	15	16	5
(A) ゴム成分BR	100	80	60	50	40	20	100
NR	0	20	40	50	60	80	0
(B) 樹脂組成物	10	10	10	10	10	10	0
配 ML ₁₊₄	5.9	5.9	5.9	6.0	6.1	6.3	5.8
合 50%応力kg/cm ²	3.0	3.1	3.5	3.6	3.8	3.9	1.1
物 300%応力kg/cm ²	3.5	5.7	6.2	7.2	7.8	8.0	1.2
性 ダイスウェル	1.82	1.81	1.63	1.54	1.44	1.41	2.54
加 100%応力kg/cm ²	2.6	2.9	3.2	3.5	3.9	4.3	1.1
硫 引張強度kg/cm ²	220	225	230	250	275	285	210
物 伸び %	430	480	540	560	570	580	420
性 引裂強度 kg/cm	5.3	5.8	6.6	6.5	6.6	6.3	5.0

【0047】実施例17～20

100℃、60rpmに設定したブラベンダーミキサー（容量0.6リットル）に（A）成分としてクロロブレン（昭和ネオプレン製、ネオプレンW、M30、ML₁₊₄ 38）100部とサンプル1で得られた（B）成分の繊維強化熱可塑性組成物6重量部と（c）成分のシランカップリン剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5重量部を投入した。樹脂温度は120℃であった。表5の通り配合して150℃で20分加硫した。結果を表6に示した。

【0048】比較例6

（B）成分として100重量部配合した以外は（A）ゴム成分は配合せずに実施例17と同様にして加硫した。結果を表6に示した。

【0049】比較例7

（B）成分として100重量部と（A）ゴム成分として120重量部を配合して実施例17と同様にして加硫し

た。結果を表6に示した。

【0050】

【表5】

配合	配 合 物	配合量 (重量部)
	ゴム成分 CR	100
一	カーボンブラック (SRF)	30
次	酸化マグネシウム	4
配	亜鉛華	5
合	ステアリン酸	0.5

【0051】

【表6】

成 分 (重量部)	実施例				比較例	
	17	18	19	20	6	7
(A) ゴム成分CR	100	100	100	100	100	100
(B) 樹脂組成物	6	10	14	18	0	120
配合物 ML ₁₊₄	56	59	62	65	54	70
加 100 %応力kg/cm ²	43	48	54	70	30	—
硫 引張強度 kg/cm ²	142	108	105	100	154	110
物 伸び %	250	220	210	200	270	95
性						

【0052】実施例21～24

100℃、60rpmに設定したブラベンダーミキサー（容量0.6リットル）に（A）成分としてアクリロニトリル—ブタジエンゴム（日本合成ゴム社製、NBR N230SL、ニトリル含量35%、ML₁₊₄ 42）100部とサンプル1で得られた（B）成分として繊維強化熱可塑性組成物6重量部と（c）成分のシランカップリン剤としてγ—メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5重量部を投入した。ゴム温度は170℃であった。表7の通り配合して160℃で15分加硫した。結果を表8に示した。

【0053】比較例8

（B）成分を配合しなかった以外は（A）ゴム成分はNBRだけで実施例21～24と同様に配合加硫した。結果を表8に示した。

【0054】比較例9

（B）成分として100重量部と（A）ゴム成分として120重量部を配合して実施例21～24と同様にして加硫した。結果を表8に示した。

【0055】

【表7】

配合	配 合 物	配合量 (重量部)
一 次 配 合	ゴム成分 NBR	100
	カーボンブラック (SRF)	30
	ジオクチルフタレート	15
	亜鉛華	5
	ステアリン酸	0.5
	老化防止剤 (224)	1
二配 次合	硫黄	1.3
	加硫促進剤 (DM)	1.7
	加硫促進剤 (TT)	0.6

224: 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンのポリマー

DM: ジベンゾチアジルサルファイド

TT: テトラメチルチウラムジサルファイド

【0056】

【表8】

成 分 (重量部)	実施例				比較例	
	21	22	23	24	8	9
(A) ゴム成分NBR	100	100	100	100	100	100
(B) 樹脂組成物	6	10	14	18	0	120
配 ML ₁₊₄	57	59	61	63	54	98
合 引張強度(kg/cm ²)	8.1	9.8	11.5	16.3	5.6	29.7
物 ダイスウェル	1.38	1.72	1.55	1.40	2.10	1.03
加 100 %応力(kg/cm ²)	74	104	150	162	30	—
硫 引張強度(kg/cm ²)	191	170	162	164	181	173
物 伸び (%)	290	280	240	170	330	60
性						

【0057】実施例25～28

100℃、60rpmに設定したブラベンダーミキサー（容量0.6リットル）に（A）成分としてエピクロルヒドリンゴム（ダイソー社製、エピクロマーH、ML₁₊₄ 55）100部とサンプル1で得られた（B）成分として繊維強化熱可塑性組成物100重量部と（c）成分のシランカップリン剤としてアーマタクリロキシプロビルトリメトキシシラン0.5重量部を投入して素練りした。樹脂温度は140℃であった。表9の通り配合して160℃で15分加硫した。結果を表10に示した。

【0058】比較例10

（B）成分を配合しなかった以外は（A）ゴム成分はC10だけで実施例25～28と同様に配合加硫した。結果を表10に示した。

【0059】比較例11

（B）成分として120重量部と（A）ゴム成分として100重量部を配合して実施例25～28と同様にして加硫した。結果を表10に示した。

【0060】

【表9】

配合物	配合量（重量部）
ゴム成分C10（エピクロマーH）	100
カーボンブラック（FEP）	40
鉛 丹	5
ステアリン酸	0.5
老化防止剤（NBC）	1
加硫促進剤（アクセル22）	1.5

NBC；ニッケル ジブチルジチオカーバメート

アクセル22；2-メルカプトイミダゾリン

【0061】

【表10】

成分(重量部)	実施例			比較例		
	25	26	27	28	10	11
(A) ゴム成分CO	100	100	100	100	100	100
(B) 樹脂組成物	3	5	10	15	0	120
配合 ML ₁₀₀	59	51	65	68	59	103
加 100 %応力(kg/cm ²)	77	99	130	135	48	-
硫物 引張強度(kg/cm ²)	130	160	138	136	140	180
性 伸び(%)	330	250	140	100	516	60

【0062】

【発明の効果】本発明のポリアミド繊維強化ゴム組成物は、ゴム状ポリマーに過酷な熱的条件を与えることなく製造されて、ゴムマトリックス中にサブミクロンのポリ

アミド繊維が均一に分散しているので、配合物はグリーン強度やダイスウェルが優れた加工性が良好であり、又加硫物は引張応力が高いにもかかわらずその強度や伸びに優れた繊維強化ゴム組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C08L 19/00
23/00
71/03
77/00

C08L 19/00
23/00
71/03
77/00

(72)発明者 中山 喜美男

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所